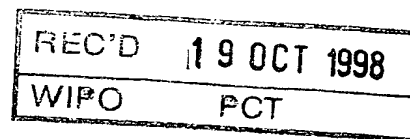


**PRIORITY DOCUMENT**

# BREVET D'INVENTION

5  
CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **08 SEP. 1998**

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cédex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **03.10.1997**  
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **97 12351 -**  
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **XX**  
DATE DE DÉPÔT **3.10.97**

**1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE**

**L'OREAL**  
**L. MISZPUTEN - D.P.I.**  
**90 rue du Général ROGUET**  
**92583 CLICHY Cédex**

**2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle**

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire  
☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen

☐ demande initiale  
☐ brevet d'invention

n° du pouvoir permanent **OA 97162/SG** références du correspondant **01.47.56.88.03** téléphone  
date

**Établissement du rapport de recherche**

☐ différé ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance ☐ oui ☐ non

**Titre de l'invention (200 caractères maximum)**

**Composition de teinture des fibres kératiniques et procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition**

**3 DEMANDEUR (S)** n° SIREN **123456789** code APE-NAF **2620Z**

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

**L'OREAL**

Forme juridique

**S.A.**

Nationalité (s) **Française**

Adresse (s) complète (s)

**14 rue Royale**  
**75008 PARIS**

Pays

**FRANCE**

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

**4 INVENTEUR (S)** Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui ☒ non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

**5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES**

☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

**6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE**

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

**7 DIVISIONS** antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

**8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE**

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

**L. MISZPUTEN**

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

OA 97162/SG

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

97-12351

TITRE DE L'INVENTION :

Composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et procédé de teinture  
mettant en oeuvre cette composition

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

L'OREAL

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

DE LA METTRIE Roland  
31 Boulevard des Etats-Unis  
78110 LE VESINET

COTTERET Jean  
13 rue du Pré Rousselin  
78480 VERNEUIL SUR SEINE

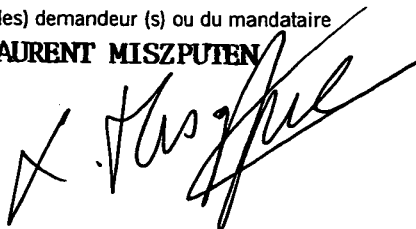
DE LABBEY Arnaud  
9 rue DORDAIN  
93600 AULNAY SOUS BOIS

MAUBRU Mireille  
7 Avenue d'Epremesnil  
78400 CHATOU

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

13 MARS 1998 - LAURENT MISZPUTEN



## COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres  
5 kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les  
cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une  
première base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylènediamine,  
les bases doubles, les orthoaminophénols et les bases hétérocycliques, au moins  
une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols, au moins un  
10 méta-aminophénol à titre de coupleur, et au moins une enzyme de type oxydo-  
réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme,  
ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux  
15 humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de  
colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des  
ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement  
bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases  
d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à  
20 des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de  
condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases  
d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces  
25 derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les  
métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des  
coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

30

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit  
par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans

inconvenient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

5

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa

10

racine.

La coloration d'oxydation des fibres kératiniques est généralement réalisée en milieu alcalin, en présence de peroxyde d'hydrogène. Toutefois, l'utilisation des milieux alcalins en présence de peroxyde d'hydrogène présentent pour

15

inconvenient d'entraîner une dégradation non négligeable des fibres, ainsi qu'une décoloration importante des fibres kératiniques qui n'est pas toujours souhaitable.

La coloration d'oxydation des fibres kératiniques peut également être réalisée à l'aide de systèmes oxydants différents du peroxyde d'hydrogène tels que des

20

systèmes enzymatiques. Ainsi il a déjà été proposé de teindre les fibres kératiniques, notamment dans la demande de brevet EP-A-0 310 675, avec des compositions comprenant une base d'oxydation et éventuellement un coupleur, en association avec des enzymes telles que la pyranose-oxydase, la glucose-oxydase ou bien l'uricase, en présence d'un donneur pour lesdites enzymes. Ces

25

procédés de teinture, bien qu'étant mis en œuvre dans des conditions n'entraînant pas une dégradation des fibres kératiniques comparable à celle engendrée par les teintures réalisées en présence de peroxyde d'hydrogène, conduisent à des colorations ne donnant pas entière satisfaction notamment du point de vue de leur intensité et de leur résistance vis à vis des diverses agressions que peuvent subir

30

les cheveux.

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures, capables de conduire à des colorations puissantes sans engendrer de dégradation significative des fibres kératiniques, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les fibres, en associant  
5 au moins première base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylènediamine, les bases doubles, les orthoaminophénols et les bases hétérocycliques, au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols, au moins un méta-aminophénol à titre de coupleur, et au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un  
10 donneur pour ladite enzyme.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi, pour la  
15 teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins une première base d'oxydation choisie parmi les dérivés de  
20 paraphénylènediamine, les bases doubles, les orthoaminophénols et les bases hétérocycliques,
- au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols,
- au moins un méta-aminophénol à titre de coupleur,
- au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons,
- 25 - et au moins un donneur pour ladite enzyme.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention conduit à des colorations puissantes présentant une faible sélectivité et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis à vis des agents atmosphériques tels que la lumière et  
30 les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux (lavages, déformations permanentes).

L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques mettant en oeuvre cette composition tinctoriale prête à l'emploi.

La ou les oxydo-réductases à 2 électrons utilisées dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peuvent notamment être choisies parmi les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.

Selon l'invention, l'oxydo-réductase à 2 électrons est de préférence choisie parmi les uricases d'origine animale, microbiologique ou biotechnologique.

A titre d'exemple, on peut notamment citer l'uricase extraite de foie de sanglier, l'uricase d'*Arthrobacter globiformis*, ainsi que l'uricase d'*Aspergillus flavus*.

La ou les oxydo-réductases à 2 électrons peuvent être utilisées sous forme cristalline pure ou sous une forme diluée dans un diluant inerte pour ladite oxydo-réductase à 2 électrons.

La ou les oxydo-réductases à 2 électrons conformes à l'invention représentent de préférence de 0,01 à 20 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi, et encore plus préférentiellement de 0,1 à 5 % en poids environ de ce poids.

Selon l'invention, on entend par donneur, les différents substrats participant au fonctionnement de ladite ou desdites oxydo-réductases à 2 électrons.

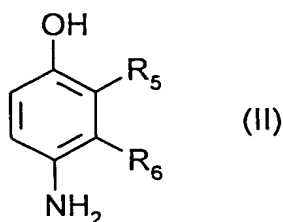
La nature du donneur (ou substrat) pour ladite enzyme varie en fonction de la nature de l'oxydo-réductase à 2 électrons qui est utilisée. Par exemple, à titre de donneur pour les pyranose oxydases, on peut citer le D-glucose, le L-sorbose et le D-xylose ; à titre de donneur pour les glucose oxydases, on peut citer le D-glucose, à titre de donneur pour les glycérol oxydases, on peut citer le glycérol et la dihydroxyacétone ; à titre de donneur pour les lactate oxydases, on peut citer



l'acide lactique et ses sels ; à titre de donneur pour les pyruvate oxydases, on peut citer l'acide pyruvique et ses sels ; et enfin à titre de donneur pour les uricases, on peut citer l'acide urique et ses sels.

- 5 Le ou les donneurs (ou substrats) utilisés conformément à l'invention représentent de préférence de 0,01 à 20 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention et encore plus préférentiellement de 0,1 à 5 % en environ de ce poids.

- 10 Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de deuxième base d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



15

dans laquelle :

- $R_5$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ), aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )aminoalkyle en  $C_1-C_4$ ,
- 20 -  $R_6$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , cyanoalkyle en  $C_1-C_4$  ou alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ),  
étant entendu qu'au moins un des radicaux  $R_5$  ou  $R_6$  représente un atome d'hydrogène.

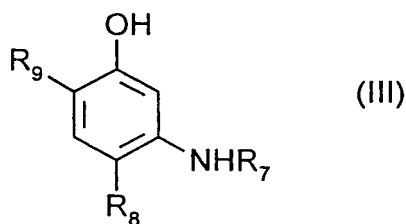
25

Parmi les para-aminophénols de formule (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol,

le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Le ou les para-aminophénols utilisables à titre de seconde base d'oxydation  
 5 représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Le ou les méta-aminophénols pouvant être utilisés à titre coureur dans la  
 10 composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention sont de préférence choisis parmi les composés de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



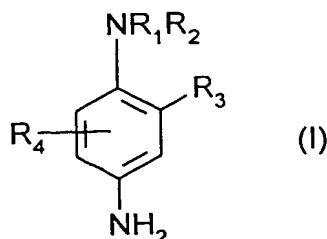
dans laquelle :

- 15 -  $R_7$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_4$ ,  
 -  $R_8$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , alcoxy en  $C_1$ - $C_4$  ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor,  
 -  $R_9$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , alcoxy en  $C_1$ - $C_4$ ,  
 20 monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_4$ , monohydroxyalcoxy en  $C_1$ - $C_4$  ou polyhydroxyalcoxy en  $C_2$ - $C_4$ .

Parmi les méta-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le méta-aminophénol, le 5-amino 2-méthoxy phénol, le  
 25 5-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) phénol, le 5-amino 2-méthyl phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-chloro 2-méthyl phénol, le 5-amino 2,4-diméthoxy phénol, le 5-( $\gamma$ -hydroxypropylamino) 2-méthyl phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Le ou les méta-aminophénols utilisables à titre de coupleur représentent de préférence de 0,0001 à 8 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

Parmi les dérivés de paraphénylènediamine utilisables à titre première base d'oxydation dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par un groupement azoté ;
- R<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hydroxyalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acétylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mésylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou carbamoylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- R<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

étant entendu qu'au moins un des radicaux R<sub>1</sub> à R<sub>4</sub> est différent d'un atome d'hydrogène.

Parmi les groupements azotés de la formule (I) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, monohydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, imidazolinium et ammonium.

5

Parmi les dérivés de paraphénylènediamine de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

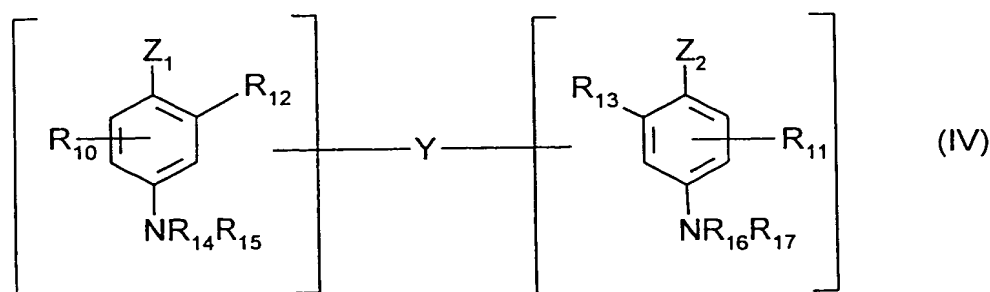
Parmi les dérivés de paraphénylènediamine de formule (I) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

5

Parmi les bases doubles utilisables à titre de première base d'oxydation dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

10



dans laquelle :

- $\text{Z}_1$  et  $\text{Z}_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $-\text{NH}_2$  pouvant être substitué par un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_6$  ;
- $\text{R}_{10}$  et  $\text{R}_{11}$  représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , monohydroxyalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , polyhydroxyalkyle en  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , aminoalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ou un bras de liaison Y ;
- $\text{R}_{12}$ ,  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$ ,  $\text{R}_{15}$ ,  $\text{R}_{16}$  et  $\text{R}_{17}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ;

étant entendu que les composés de formule (IV) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

Parmi les groupements azotés de la formule (IV) ci-dessus, on peut citer  
 5 notamment les radicaux amino, monoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, monohydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, imidazolinium et ammonium.

Parmi les bases doubles de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol,  
 10 la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-  
 15 dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bases doubles de formule (IV), le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont  
 20 particulièrement préférés.

Parmi les orthoaminophénols utilisables à titre de première base d'oxydation dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on plus particulièrement citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino  
 25 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de première base d'oxydation dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les  
 30 dérivés pyrazoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

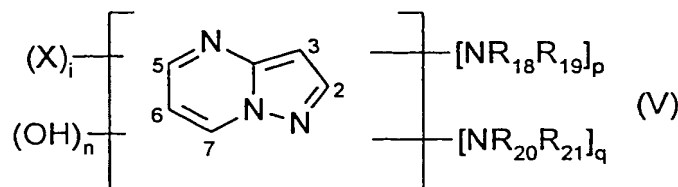
Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la  
 5 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais  
 10 JP 88-169 571 et JP 91-333 495 ou demandes de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino  
 20 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole,  
 25 le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino  
 30 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (V) suivante, leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique :

5



dans laquelle :

- 10 -  $R_{18}$ ,  $R_{19}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$ , identiques ou différents désignent, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , un radical  $(C_1-C_4)$ alcoxy alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical aminoalkyle en  $C_1-C_4$  (l'amine pouvant être protégée par un radical acétyle, uréido ou sulfonyle), un radical  $(C_1-C_4)$ alkylamino alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical di- $[(C_1-C_4)$ alkyl] amino alkyle en  $C_1-C_4$  (les radicaux dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy( $C_1-C_4$ )alkyl- ou di-[hydroxy( $C_1-C_4$ ) alkyl]-amino alkyle en  $C_1-C_4$  ;

- 20 - les radicaux X désignent , identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , un radical polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , un radical amino alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical  $(C_1-C_4)$ alkyl amino alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical di- $[(C_1-C_4)$ alkyl] amino alkyle en  $C_1-C_4$  (les dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy( $C_1-C_4$ )alkyl ou di-[hydroxy( $C_1-C_4$ )alkyl]amino alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical amino, un radical  $(C_1-C_4)$ alkyl- ou di- $[(C_1-C_4)$ alkyl]-amino ; un
- 25 atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;

- i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;

- p vaut 0 ou 1 ;

- q vaut 0 ou 1 ;

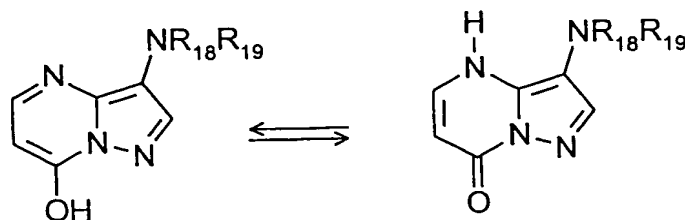


- n vaut 0 ou 1 ;

sous réserve que :

- la somme  $p + q$  est différente de 0 ;
- 5 - lorsque  $p + q$  est égal à 2, alors n vaut 0 et les groupes  $NR_{18}R_{19}$  et  $NR_{20}R_{21}$  occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;
- lorsque  $p + q$  est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe  $NR_{18}R_{19}$  (ou  $NR_{20}R_{21}$ ) et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;

- 10 Lorsque les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (V) ci-dessus sont telles qu'elles comportent un groupe hydroxyle sur l'une des positions 2, 5 ou 7 en  $\alpha$  d'un atome d'azote, il existe un équilibre tautomérique représenté par exemple par le schéma suivant :



15

Parmi les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (V) ci-dessus on peut notamment citer :

- 20 - la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
- la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
- le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol
- 25 - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol
- le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol
- le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol
- le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol

- le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
  - la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
  - la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
  - la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- 5 et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (V) ci-dessus peuvent être préparées par cyclisation à partir d'un aminopyrazole selon les synthèses décrites dans les

10 références suivantes :

- EP 628559 BEIERSDORF-LILLY
- R. Vishdu, H. Navedul, Indian J. Chem., 34b (6), 514, 1995.
- N.S. Ibrahim, K.U. Sadek, F.A. Abdel-Al, Arch. Pharm., 320, 240, 1987.
- 15 - R.H. Springer, M.B. Scholten, D.E. O'Brien, T. Novinson, J.P. Miller, R.K. Robins, J. Med. Chem., 25, 235, 1982.
- T. Novinson, R.K. Robins, T.R. Matthews, J. Med. Chem., 20, 296, 1977.
- US 3907799 ICN PHARMACEUTICALS

20 Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (V) ci-dessus peuvent également être préparées par cyclisation à partir d'hydrazine selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

- A. McKillop et R.J. Kobilecki, Heterocycles, 6(9), 1355, 1977.
- 25 - E. Alcade, J. De Mendoza, J.M. Marcia-Marquina, C. Almera, J. Elguero, J. Heterocyclic Chem., 11(3), 423, 1974.
- K. Saito, I. Hori, M. Higarashi, H. Midorikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 47(2), 476, 1974.

30 Le ou les dérivés de paraphénylènediamine et/ou la ou les bases doubles et/ou les ou les orthoaminophénols et/ou la ou les bases hétérocycliques utilisables à titre de première base d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 %

en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

- 5 La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs coupleurs additionnels différents des méta-aminophénols utilisés selon l'invention et/ou un ou plusieurs colorants directs notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.
- 10 Parmi les coupleurs pouvant être présents à titre additionnel dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 15 Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.
- 20 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.
- 25 Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et  
30 l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools

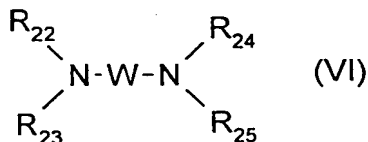
aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises  
 5 entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition prête à l'emploi conforme à l'invention est choisi de telle  
 10 manière que l'activité enzymatique de l'oxydo-réductase à 2 électrons soit suffisante. Il est généralement compris entre 5 et 11 environ, et de préférence entre 6,5 et 10 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

15 Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

20 Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines, le 2-méthyl 2-amino propanol ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (VI)  
 25 suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>22</sub>, R<sub>23</sub>, R<sub>24</sub> et R<sub>25</sub>,

identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ .

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut également  
5 renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la  
teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques,  
non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères  
anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs  
mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents  
10 antioxydants, des enzymes différentes des oxydo-réductases à 2 électrons  
utilisées conformément à l'invention telles que par exemples des peroxydases,  
des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons,  
des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des  
silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents  
15 filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés  
complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées  
intrinsèquement à la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention  
20 ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions  
envisagées.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut se présenter  
sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels,  
25 éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser  
une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. Dans ce  
cas, les colorants d'oxydation et la ou les oxydo-réductases à 2 électrons sont  
présents au sein de la même composition prête à l'emploi, et par conséquent  
ladite composition doit être exempte d'oxygène gazeux, de manière à éviter toute  
30 oxydation prématurée du ou des colorants d'oxydation.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment.

5

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

10

Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et 40 minutes.

15

Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une première base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylènediamine, les bases doubles, les orthoaminophénols et les bases hétérocycliques, au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols, au moins un méta-aminophénol à titre de coupleur et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme, puis à procéder à leur mélange au moment

25

de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus

30

et un second compartiment renferme la composition (B) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de

délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en  
5 limiter la portée.

## EXEMPLES

EXEMPLES 1 et 2 DE TEINTURE

- 5 On a préparé les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi suivantes (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	1	2
Dichlorhydrate de 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine (base d'oxydation)	0,45	0,45
Para-aminophénol (base d'oxydation)	0,1	0,1
Méta-aminophénol (coupleur)	0,1	-
2-méthyl 5-amino phénol (coupleur)	-	0,13
Uricase d'Arthrobacter globiformis à 20 Unités Internationales (U.I.) / mg, commercialisée par la société Sigma	1,5	1,5
Acide urique	1,5	1,5
Support de teinture commun (*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

(\*) : Support de teinture commun :

10

- Ethanol 20,0 g
- Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination  
NATROSOL 250 HR ® par la société AQUALON 1,0 g
- Alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de  
15 matière active (M.A.) tamponné par du citrate d'ammonium  
(0,5%), vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 ® par la  
société SEPPIC 8,0 g
- Monoéthanolamine q.s. pH = 9,5



Chacune des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi décrites ci-dessus a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, puis séchés.

5

Les cheveux ont été teints dans les nuances figurant dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	Nuance obtenue
1	Blond foncé nacré
2	Blond foncé acajou

## REVENDICATIONS

1. Composition prête à l'emploi, pour la teinture d'oxydation des fibres  
kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les  
5 cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour  
la teinture :

- au moins une première base d'oxydation choisie parmi les dérivés de  
paraphénylènediamine, les bases doubles, les orthoaminophénols et les bases  
10 hétérocycliques,
- au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols,
- au moins un méta-aminophénol à titre de coupleur,
- au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons,
- et au moins un donneur pour ladite enzyme.

15

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'oxydo-  
réductases à 2 électrons est choisie parmi les pyranose oxydases, les glucose  
oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et  
les uricases.

20

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que l'oxydo-  
réductases à 2 électrons est choisie parmi les uricases d'origine animale,  
microbiologique ou biotechnologique.

25

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
caractérisée par le fait que la ou les oxydo-réductases à 2 électrons représentent  
de 0,01 à 20 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à  
l'emploi.

30

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la ou les  
oxydo-réductases à 2 électrons représentent de 0,1 à 5 % en poids du poids total  
de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

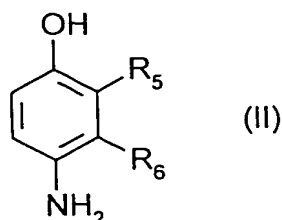
6. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le donneur (ou substrat) pour ladite oxydo-réductase à 2 électrons est choisi parmi l'acide urique et ses sels.

5

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les donneurs représentent de 0,01 à 20 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

10 8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le ou les donneurs représentent de 0,1 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

15 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les para-aminophénols sont choisis parmi les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



20 dans laquelle :

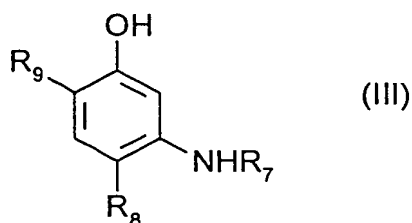
- $R_5$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ), aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )aminoalkyle en  $C_1-C_4$ ,
- $R_6$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$ ,  
 25 cyanoalkyle en  $C_1-C_4$  ou alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ),  
 étant entendu qu'au moins un des radicaux  $R_5$  ou  $R_6$  représente un atome d'hydrogène.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les para-aminophénols de formule (II) sont choisis parmi le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol,  
 5 le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les para-aminophénols représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le ou les para-aminophénols représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les méta-aminophénols sont choisis parmi les  
 20 composés de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- $R_7$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,  
 25 monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ ,
- $R_8$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy en  $C_1-C_4$  ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor,

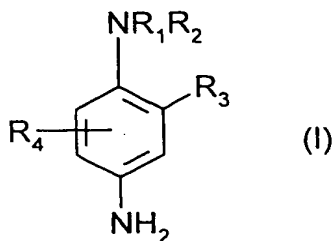
-  $R_9$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , monohydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalcoxy en  $C_2-C_4$ .

5 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que les méta-aminophénol de formule (III) sont choisis parmi le méta-aminophénol, le 5-amino 2-méthoxy phénol, le 5-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) phénol, le 5-amino 2-méthyl phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-chloro 2-méthyl phénol, le 5-amino 2,4-diméthoxy phénol, le 5-( $\gamma$ -hydroxypropylamino) 2-méthyl phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les méta-aminophénols représentent de 0,0001 à 8 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

20 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le ou les méta-aminophénols représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

25 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les dérivés de paraphénylènediamine sont choisis parmi les composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

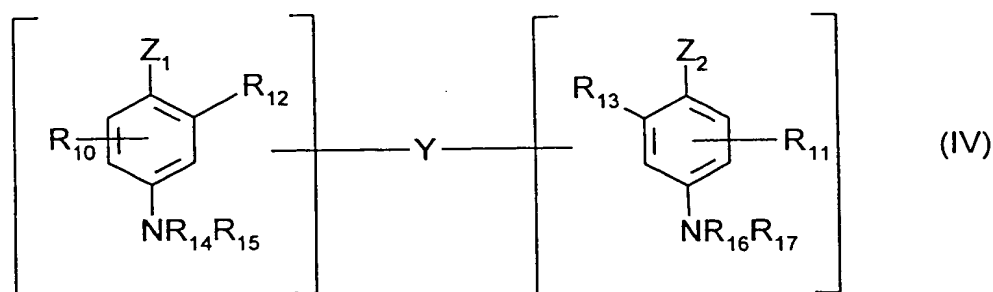
- $R_1$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ), alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- 5 -  $R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ) ou alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté ;
- $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,  
10 monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ , acétylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ , mésylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$  ou carbamoylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ ,
- $R_4$  représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;

15 étant entendu qu'au moins un des radicaux  $R_1$  à  $R_4$  est différent d'un atome d'hydrogène.

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que les dérivés de paraphénylènediamine de formule (I) sont choisis parmi la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl  
20 paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxy-éthyl)amino  
25 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl)  
30 paraphénylènediamine, la N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy

paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les bases doubles sont choisies parmi les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- $Z_1$  et  $Z_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $-NH_2$  pouvant être substitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en  $C_1-C_6$  ;
- $R_{10}$  et  $R_{11}$  représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ou un bras de liaison Y ;
- $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{16}$  et  $R_{17}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;

étant entendu que les composés de formule (IV) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que les bases doubles de formule (IV) sont choisies parmi le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les orthoaminophénols sont choisis parmi le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

15

22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de paraphénylènediamine et/ou la ou les bases doubles et/ou les ou les orthoaminophénols et/ou la ou les bases hétérocycliques représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

25

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de paraphénylènediamine et/ou la ou les bases doubles et/ou les ou les orthoaminophénols et/ou la ou les bases hétérocycliques représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

30



25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

5

26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.

10 27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris 5 et 11.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une peroxydase.

15

29. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes, pendant  
20 un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins  
25 une première base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylènediamine, les bases doubles, les orthoaminophénols et les bases hétérocycliques, au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols, au moins un méta-aminophénol à titre de coupleur et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au  
30 moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

31. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'il comporte un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que définie dans la revendication 30 et un second compartiment renfermant la  
5 composition (B) telle que définie dans la revendication 30.